

Секция
НАПРАВЛЕНИЯ ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ
ТЕХНОЛОГИЙ СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный
индустриальный университет»,
г. Новокузнецк
e-mail: kafcmet@sibsiu.ru

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ТЕХНОГЕННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУРОУГОЛЬНОГО ПОЛУКОКСА

Проведены термодинамическое и экспериментальное исследования процессов восстановительной переработки техногенного микрокремнезема на карбид кремния с применением бурого угольного полукокса.

Ключевые слова: техногенный микрокремнезем, бурого угольный полукокс, карбид кремния, микропорошок.

A thermodynamic and experimental study of the processes of reconstructive recycling of technogenic microsilica on silicon carbide using lignite char investigated.

Keywords: technogenic microsilica, lignite char, silicon carbide, micropowder.

Изучение восстановительной переработки техногенного микрокремнезема с использованием бурого угольного полукокса представляет определенный технологический интерес с точки зрения получения так называемого «безразмольного» карбида кремния из высокодисперсных шихт печным синтезом в виде микропорошков крупностью 1–5 мкм с последующим их химическим обогащением. При проведении исследований использовались техногенный микрокремнезем, образующийся при производстве кремния (МК-Кр) и высококремнистого ферросилиция (МК-ФС), содержащий диоксида кремния 93,92 и 93,00 %масс. соответственно, с удельной поверхностью 25000 м²/кг, а также полукокс из бурого угля (БПК) Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, содержащий, % масс.: углерода – 81,9; летучих – 9,5; золы – 8,6, с удельной поверхностью 264 000 м²/кг.

Термодинамическое моделирование исследуемых процессов показывает, что в обеих карбидообразующих системах Si-O-C и Si-O-C-H про

цесс карбидообразования является доминирующим. При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах восстановления карбида кремния достигается при 1700 К, а при 10 %-м недостатке углерода – 1900 К. Второй состав шихты является технологически более предпочтительным, поскольку обеспечивает получение карбида, не содержащего примесей.

Исследование температурно-временных условий карбидизации брикетированных моношихт микрокремнеземом МК-Кр, МК-ФС-БПК проводилось при температурах 1883, 1923, 1973 К при длительности термической обработки 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин. В обоих случаях процесс карбидообразования начинается с первых минут и уже к 5-ой минуте выход карбида при температурах карбидизации 1873, 1923, 1973 К составляет 5,23–7,21, 17,06–22,30, 20,20–23,51 % масс. Процесс карбидизации завершается при температуре 1973 К к 15-й минуте, 1923 К – к 20-й минуте. Содержание карбида в продуктах термической обработки шихт составляет 82,5 для МК-ФС и 94,90 %масс. для МК-Кр. Такие температурно-временные условия карбидообразования подтверждаются также результатами рентгеновского исследования фазового состава продуктов термической обработки. Так, установлено, что в обоих случаях к 10-й минуте преобладающей фазой является карбид кремния кубической структуры (β -SiC), частично перестраивающийся при температуре 1923–1973 К и длительности термической обработки 50–90 мин. в гексагональную (α -SiC_{II}). При карбидизации шихты микрокремнеземом МК-ФС-БПК карбиду сопутствует α -железо. Во всех исследованных образцах также присутствует стекловидная фаза, образованная, по-видимому, силикатами кальция, магния и железа.

В результате химического обогащения содержание SiC в карбиде превышает 90 %масс., т. е. уровень, регламентированный для абразивных микропорошков зернистостью 1–2 мкм (табл. 1). Эффективность обогащения от примесей оксидов и железа достаточно высока и составляет 87–95 %. Для карбида кремния характерно повышенное содержание кремнезема (более 7 %масс.), что позволяет рассматривать его как перспективный материал для производства карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземной связке, содержащих обычно, %масс.: SiC – 84 – 89, SiO₂ – 6 – 12.

Таблица 1

Изменение химического состава продуктов карбидизации микрокремнезема при обогащении

Содержание карбида и примесей, %масс.	Продукты карбидизации микрокремнезема МК-ФС			Продукты карбидизации микрокремнезема МК-Кр		
	Исход.	Обогащ.	% удаления	Исход.	Обогащ.	% удаления

SiC	82,5	90,63	-	84,90	91,10	-
Al ₂ O ₃	1,25	0,19	85,0	1,07	0,14	87,0
CaO	5,30	0,42	92,0	5,00	0,45	91,0
MgO	2,48	0,15	94,0	0,54	0,03	95,0
Fe	2,05	0,10	95,5	1,52	0,10	94,0
SiO ₂	6,00	7,83	-	6,01	7,11	-
C своб.	0,40	0,52	-	0,72	0,80	-
Si своб.	0,10	0,16	-	0,24	0,27	-

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и диапазон изменения его основных характеристик для серии из пяти параллельных опытов приведены в табл. 2. Можно видеть, что исследованные технологические варианты обеспечивают получение карбида кремния с воспроизводимыми фазовым, химическим и гранулометрическим составами и могут рассматриваться в качестве технологической основы для проектирования промышленного производства безразмольного карбида кремния из брикетированной высокодисперсной шихты микрокремнезем – буроугольный полукокс.

Таблица 2

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и его характеристики

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	SiC (МК–ФС+БПК)	SiC (МК – Кр + БПК)
Состав шихты, % масс.:		
- микрокремнезем (МК)	58,80	58,04
- буроугольный полукокс (БПК)	42,20	41,96
Удельная поверхность компонентов шихты, м ² /кг		
- микрокремнезем	20000-22000	20000-22000
- буроугольный полукокс	255000-265000	255000-265000
Температура карбидизации шихты, К	1923-1973	1923-1973
Длительность карбидизации шихты, мин.	25-20	25-20
Химическое обогащение продуктов карбидизации		
- концентрация раствора соляной кислоты, %	35	35
- соотношение Т:Ж	1:2	1:2

- температура, К	383	383
- длительность, ч	3	3
Фазовый состав	β -SiC	β -SiC
Химический состав, %масс:		
SiC	90,42- 90,86	90,94-91,18
Al ₂ O ₃	0,10-0,25	0,10-0,15
CaO	0,32-0,53	0,37-0,49
MgO	0,12-0,18	0,03-0,10
Fe	0,08-0,12	0,05-0,11
SiO ₂	7,32-7,94	6,97-7,13
Cсвоб	0,41-0,54	0,63-0,81
Si своб	0,13-0,17	0,23-0,27
Выход карбида кремния, %масс.	96,84-97,12	97,31-97,63
Крупность и морфология частиц карбида кремния:		
- удельная поверхность, м ² /кг	8000-9000	8000-9000
- размерный диапазон, мкм	0,2-1,0	0,2-1,0
- форма	неправильная	неправильная